



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 269 963 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.02.95**

Int. Cl.<sup>8</sup>: **C09K 19/34**

Anmeldenummer: **87117131.0**

Anmeldetag: **20.11.87**

**Ferroelektrische Flüssigkristalle.**

Priorität: **28.11.86 CH 4773/86**  
**23.09.87 CH 3676/87**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.06.88 Patentblatt 88/23**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**22.02.95 Patentblatt 95/08**

Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB LI NL**

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 087 679 EP-A- 0 154 840**  
**WO-A-86/03769 WO-A-87/05018**  
**WO-A-88/02018 FR-A- 2 444 071**  
**US-A- 4 200 580 US-A- 4 313 878**

Patentinhaber: **F. HOFFMANN-LA ROCHE AG**  
**Postfach 3255**  
**CH-4002 Basel (CH)**

Erfinder: **Buchecker, Richard, Dr.**  
**Felsenstrasse 10**  
**CH-8008 Zürich (CH)**  
Erfinder: **Fromm, Hans-Jürgen, Dr.**  
**Dinkelbergstrasse 19a**  
**D-7850 Lörrach (DE)**  
Erfinder: **Kelly, Stephan, Dr.**  
**Salinenstrasse 3A**  
**CH-4313 Möhlin (CH)**  
Erfinder: **Schadt, Martin, Dr.**  
**Liestalerstrasse 77**  
**CH-4411 Seltisberg (CH)**  
Erfinder: **Villiger, Alois, Dr.**  
**Im Ettingerhof 5**  
**CH-4055 Basel (CH)**

Vertreter: **Cottong, Norbert A. et al**  
**Grenzacherstrasse 124**  
**Postfach 3255**  
**CH-4002 Basel (CH)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 269 963 B1**

## Beschreibung

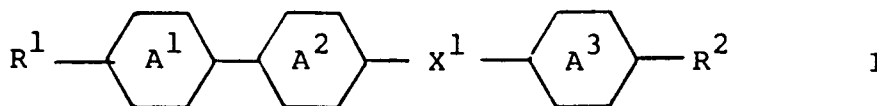
Die vorliegende Erfindung betrifft neue flüssigkristalline Gemische mit ferroelektrischen Eigenschaften, deren Verwendung für elektro-optische Zwecke und neue Verbindungen für diese Gemische.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen eingesetzt, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektro-optische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann gut bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen, wie beispielsweise der dynamischen Streuung, der Deformation aufgerichteter Phasen (DAP-Zelle), dem Schadt-Helfrich-Effekt (TN-Zelle [twisted-nematic] und STN-Zelle [super twisted-nematic]), dem Gast/Wirt-Effekt (Guest/Host-Zelle), einem cholesterisch-nematischen Phasenübergang (Phase-Change-Zelle) oder dem SBE-Effekt (super birefringence effect). Die Ansprechzeiten solcher Anzeigevorrichtungen liegen im allgemeinen in der Größenordnung von mehreren Millisekunden oder höher.

Es wurde kürzlich gefunden, dass die Ansprechgeschwindigkeiten deutlich verbessert werden können durch Verwendung von Anzeigevorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen mit ferroelektrischen Eigenschaften. Hierbei können grundsätzlich verschiedene chirale smektische Flüssigkristalle mit ferroelektrischen Eigenschaften verwendet werden, wie beispielsweise Flüssigkristalle mit smektisch C, F oder I Phasen. Als besonders geeignet haben sich jedoch Flüssigkristalle mit chiralen smektisch C Phasen erwiesen.

Es sind bisher vergleichsweise wenig Flüssigkristalle mit ferroelektrischen Eigenschaften bekannt. Die bekannten Materialien besitzen zudem meist ähnliche Molekülstrukturen und erlauben daher nur eine beschränkte Variation der Eigenschaften von Gemischen. Ferner besitzen die bekannten Flüssigkristalle häufig eine ungenügende chemische und thermische Stabilität oder nur relativ enge oder bei hohen Temperaturen liegende chirale smektische Phasen. Es besteht daher ein grosser Bedarf an weiteren geeigneten Materialien insbesondere im Hinblick auf die weitere Verbesserung ferroelektrischer Flüssigkristallgemische.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein flüssigkristallines Gemisch mit ferroelektrischen Eigenschaften enthaltend mindestens 2 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OCH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{O}-$  bezeichnet; einer der Ringe  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  trans-m-Dioxan-2,5-diyl darstellt, und die beiden andern der Ringe  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenyl darstellen;  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, worin gegebenenfalls 1 oder 2 nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$  und/oder  $-\text{OOC}-$  ersetzt sind, ist.

Aus EP-A-0 154 840, EP-A-0 087 679, US-A-4 313 878, US-A-4 200 580 und FR-A-2 444 071 sind zwar bereits gewisse Dioxanderivate bekannt, welche jedoch bisher nur als nematische Flüssigkristalle verwendet werden konnten.

Ein bevorzugter Aspekt betrifft die Verwendung von mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I, worin  $R^1$  und/oder  $R^2$  ein chirales Kohlenstoffatom aufweist.

Die Verbindungen der Formel I mit längeren Seitenketten  $R^1$  und/oder  $R^2$  besitzen im allgemeinen vergleichsweise breite smektisch C und/oder smektisch A Phasen und sind daher sehr gut als Komponenten für ferroelektrische Gemische, insbesondere für Gemische mit einer chiral smektisch C Phase geeignet. Die Verwendung der Verbindungen mit smektisch A Phasen erleichtert unter anderem eine homogene Orientierung des Flüssigkristalls und kann auch den ferroelektrischen Bereich des Gemisches erweitern. Die Verbindungen der Formel I mit kurzen Seitenketten  $R^1$  und  $R^2$  besitzen oft nur monotrope oder virtuelle Phasen, sind aber ebenfalls geeignet die Eigenschaften ferroelektrischer Gemische zu verbessern und können den chiral smektischen Bereich nach tieferen Temperaturen verschieben.

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine niedrigere Viskosität. Sie sind untereinander und mit bekannten Flüssigkristallen, insbesondere mit bekannten

ferroelektrischen Flüssigkristallen gut mischbar.

Der Ausdruck "Halogen" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom oder Jod. Der Ausdruck "Niederalkyl" bedeutet Alkylgruppen mit 1-5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl.

5 Der Ausdruck "aromatischer Ring" umfasst substituiertes oder unsubstituiertes 1,4-Phenylen und Pyrimidin-2,5-diyl. Der Ausdruck "gesättigter Ring" umfasst trans-m-Dioxan-2,5-diyl und trans-1,4-Cyclohexylen.

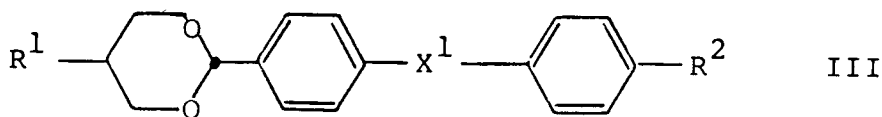
In Formel I vorhandene 1,4-Phenylen-Gruppen sind vorzugsweise unsubstituiert. Gewünschtenfalls können jedoch durch Verwendung substituierter 1,4-Phenylengruppen, wie 2-Methyl-1,4-phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2-Cyano-1,4-phenylen und 2,3-Dicyano-1,4-phenylen, die Umwandlungstemperaturen, die Löslichkeit, die dielektrische Anisotropie modifiziert werden.

Eine gegebenenfalls für  $X^1$  vorhandene Gruppe  $-COO-$ ,  $-OOC-$ ,  $-OCH_2-$  oder  $-CH_2O-$  ist vorzugsweise mit dem Sauerstoffatom an einen aromatischen Ring gebunden. Falls  $X^2$  die Gruppe  $-CH_2CH_2-$  bedeutet, ist vorzugsweise einer der Ringe  $A^2$  und  $A^3$  ein gesättigter Ring.

15 Im allgemeinen sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin einer der Ringe  $A^1$  und  $A^2$  trans-m-Dioxan-2,5-diyl darstellt, der andere der Ringe  $A^1$  und  $A^2$  einen gegebenenfalls substituierten 1,4-Phenylenring bedeutet und Ring  $A^3$  für gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen steht. Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel I, worin Ring  $A^1$  für trans-m-Dioxan-2,5-diyl, Ring  $A^2$  für gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen und Ring  $A^3$  für gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen steht. Der Dioxanring ist vorzugsweise in 2-Stellung mit einem gegebenenfalls substituierten 1,4-Phenylenring verknüpft.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind die Verbindungen der allgemeinen Formel

25



30

worin  $X^1$ ,  $R^1$  und  $R^2$  die obigen Bedeutungen haben, insbesondere diejenigen, worin  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung oder  $-OOC-$  bezeichnet.

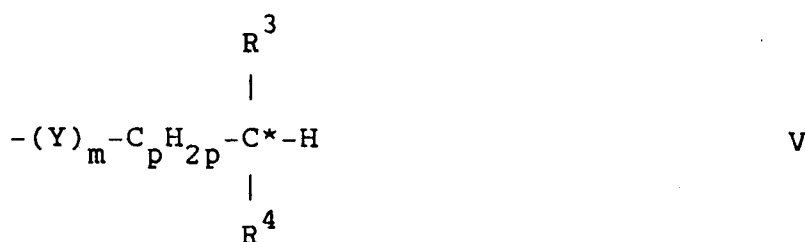
Diejenigen achiralen Verbindungen der Formeln I und III, worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander achirales, vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl bedeuten, und diejenigen chiralen Verbindungen der Formeln I und III, worin einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  chirales Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl und der andere der Reste  $R^1$  und  $R^2$  chirales oder nicht chirales, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl bedeuten, sind im allgemeinen bevorzugt und synthetisch leicht zugänglich. Besonders bevorzugt sind die Alkyl- und Alkoxygruppen. Insbesondere steht in den obigen Formeln I und III vorzugsweise  $R^1$  für Alkyl und  $R^2$  für Alkoxy. Vorzugsweise können ferner  $R^1$  und/oder  $R^2$  eine oder mehrere Halogensubstituenten aufweisen, d.h. Chloralkyl, Chloralkoxy, Fluoralkyl, Fluoroalkoxy, Chloralkoxy-carbonyl, Fluoralkoxy-carbonyl, Chloralkanoxyloxy, Fluoralkanoxyloxy bedeuten.

In  $R^1$  und/oder  $R^2$  gegebenenfalls vorhandene Gruppen  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$  und  $-OOC-$  müssen jedoch nicht direkt an Ring  $A^1$  bzw.  $A^3$  gebunden sein, sondern können auch an anderer Stelle in der Kette auftreten. Beispiele solcher Gruppen sind Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkanoxyloxy, Alkoxyalkoxy-carbonyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkanoyloxyalkoxy.

Im Falle chiraler Verbindungen der Formel I ist vorzugsweise  $R^1$  ein chiraler Rest und  $R^2$  ein nicht chiraler Rest oder  $R^1$  ein nicht chiraler Rest und  $R^2$  ein chiraler Rest. Vorzugsweise ist ferner der chirale Rest an einen aromatischen Ring gebunden.

50 Bevorzugte Reste  $R^1$  und/oder  $R^2$  mit chiralen Kohlenstoffatomen sind die Gruppen der allgemeinen Formel

55



worin m für die Zahl 0 oder 1 und p für eine ganze Zahl von 0-6 stehen; R<sup>3</sup> Alkyl und R<sup>4</sup> Halogen, Alkoxy oder von R<sup>3</sup> verschiedenes Alkyl bedeuten; Y die Gruppe -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -COO- oder -OOC- bezeichnet; und C\* das chirale Kohlenstoffatom bedeutet.

Besonders bevorzugte chirale Reste R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> sind die Gruppen der Formel V, worin R<sup>3</sup> Methyl und R<sup>4</sup> von Methyl verschiedenes Alkyl, beispielsweise Äthyl bedeuten oder R<sup>3</sup> Alkyl und R<sup>4</sup> Halogen bedeuten. Vorzugsweise steht Y in Formel V für -CH<sub>2</sub>-, -O- oder -COO-, insbesondere für -CH<sub>2</sub>- oder -O-.

Beispiele besonders bevorzugter chiraler Reste sind die chiralen Alkylgruppen, wie 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Methylhexyl, 3-Methylhexyl, 4-Methylhexyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, 4-Methylheptyl, 5-Methylheptyl, 6-Methyloctyl, 7-Methylnonyl und 8-Methyldecyl; die chiralen Alkoxygruppen, wie 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 4-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy, 5-Methylheptyloxy, 6-Methyloctyloxy, 7-Methyloctyloxy und 8-Methyldecyloxy; die chiralen Alkanoylgruppen, wie 3-Methylpentanoyl, 4-Methylhexanoyl, 5-Methylheptanoyl und 6-Methyloctanoyl; die chiralen Alkanoyloxygruppen, wie 3-Methylpentanoyloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 5-Methylheptanoyloxy und 6-Methyloctanoyloxy; die chiralen Alkoxy-carbonylgruppen, wie 1-Methylbutoxycarbonyl, 2-Methylbutoxycarbonyl, 3-Methylpentyloxycarbonyl, 4-Methylhexyloxycarbonyl, 1-Methylheptyloxycarbonyl, 5-Methylheptyloxycarbonyl und 6-Methyloctyloxycarbonyl; die chiralen Halogenalkoxygruppen, wie 2-Chlorpropyloxy, 2-Fluorpropyloxy, 2-Chlorbutoxy, 2-Fluorbutoxy, 2-Chlorpentyloxy, 2-Fluorpentyloxy, 2-Chlorhexyloxy, 2-Fluorhexyloxy, 2-Chloroctyloxy und 2-Fluoroctyloxy; die chiralen Halogenoalkoxy-carbonylgruppen, wie 2-Chlorpropyloxycarbonyl, 2-Fluorpropyloxycarbonyl, 2-Chlorbutoxycarbonyl, 2-Chlorpentyloxycarbonyl, 2-Chlorhexyloxycarbonyl und 2-Chlorheptyloxycarbonyl; und die chiralen Halogenoalkanoxyloxygruppen, wie 2-Chlorpropanoyloxy, 2-Fluorpropanoyloxy, 2-Chlorbutanoyloxy, 2-Fluorbutanoyloxy, 3-Chlorbutanoyloxy, 3-Fluorbutanoyloxy, 2-Chlorpentanoyloxy, 2-Fluorpentanoyloxy, 3-Chlorpentanoyloxy, 3-Fluorpentanoyloxy, 2-Chlorhexanoyloxy, 2-Fluorhexanoyloxy, 3-Chlorhexanoyloxy, 3-Fluorhexanoyloxy, 2-Chlorheptanoyloxy, 2-Fluorheptanoyloxy, 3-Chlorheptanoyloxy und 3-Fluorheptanoyloxy.

Beispiele besonders bevorzugter nicht chiraler, geradkettiger oder verzweigter Reste sind die Alkylgruppen, wie Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Isohexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl; die Alkoxygruppen, wie Pentyloxy, Isopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy; die Alkanoylgruppen, wie Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl und Dodecanoyl; die Alkanoyloxygruppen, wie Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy und Decanoyloxy; und die Alkoxy-carbonylgruppen, wie Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl und Decyloxycarbonyl.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besitzen zweckmässigerweise höchstens je 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise etwa 4-15 und besonders bevorzugt etwa 5-12 Kohlenstoffatome. Ferner besitzen die Verbindungen der Formeln I und III in R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen vorzugsweise mindestens 8, insbesondere mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 12 Kohlenstoffatome.

Diejenigen Verbindungen der obigen Formel I, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweisen und Ring A<sup>1</sup> trans-m-Dioxan-2,5-diyl, die Ringe A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> unsubstituiertes 1,4-Phenyl, X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung und R<sup>2</sup> Alkoxy bedeuten, sind neu und bilden ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese Verbindungen der Formel I, welche in R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mindestens 8, vorzugsweise mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweisen, besitzen im allgemeinen selbst eine enantiotrope smektisch C und/oder smektisch A Phase. Bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen sind die Verbindungen gemäss den oben aufgeführten bevorzugten Aspekten, welche die angegebene Anzahl Kohlenstoffatome in R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen aufweisen. Beispiele bevorzugter erfindungsgemässer Verbindungen sind die in den Synthesebeispielen genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der obigen Formel III, worin X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet, R<sup>2</sup> Alkoxy bedeutet und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweisen. R<sup>1</sup> steht in Formel III vorzugsweise für Alkyl.

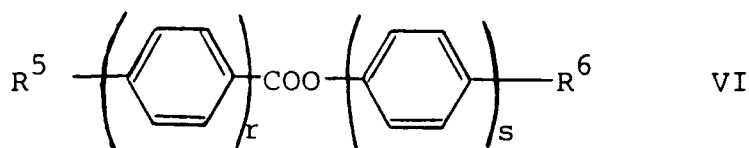
Die Verbindungen der Formel I mit kürzeren Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besitzen im allgemeinen keine enantiotropen smektisch C oder smektisch A Phasen, sind aber ebenfalls als Komponenten für ferroelektrische Gemische geeignet.

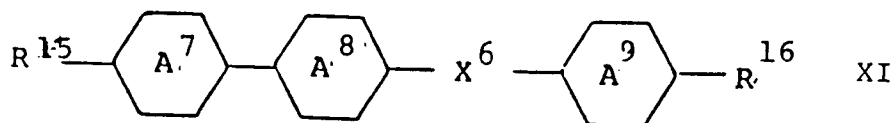
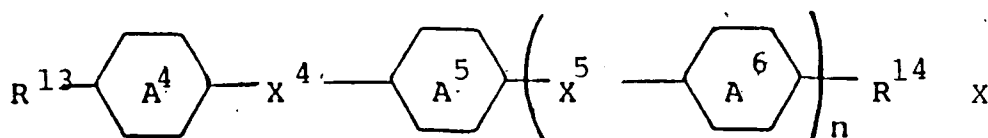
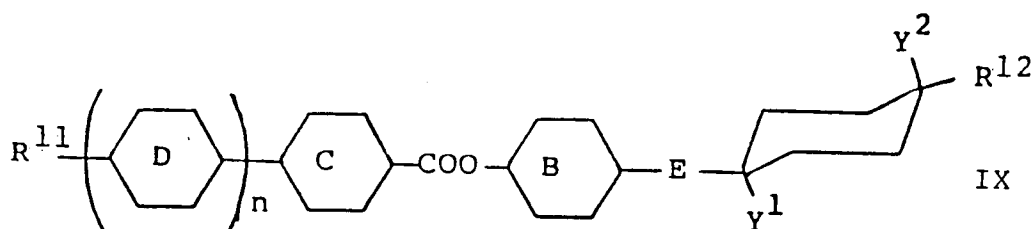
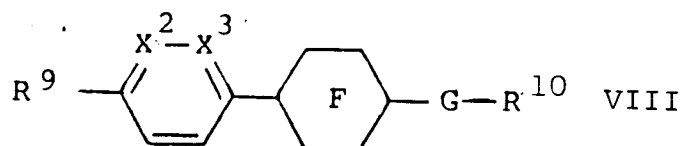
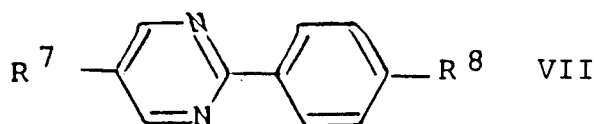
Die Verbindungen der Formel I können nach üblichen Methoden zur Herstellung von Dioxanen, beispielsweise nach den in den Synthesebeispielen illustrierten Methoden erhalten werden. Geeignete Verbindungen zur Einführung der chiralen Reste sind in grosser Zahl bekannt oder können nach üblichen Methoden aus bekannten chiralen Verbindungen, z.B. Aminosäuren, α-Hydroxycarbonsäuren, β-Hydroxycarbonsäuren erhalten werden.

Die Herstellung der erfindungsgemässen flüssigkristallinen Gemische und die Verwendung in elektrooptischen Vorrichtungen kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Verbindungen der Formel I können untereinander und/oder mit üblichen für ferroelektrische Gemische geeigneten Materialien gemischt werden. Die erfindungsgemässen Gemische können somit eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und einen oder mehrere weitere Zusätze enthalten oder lediglich aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formel I bestehen. Zweckmässigerweise enthält das Gemisch eine oder mehrere Verbindungen, welche selbst ferroelektrische Eigenschaften aufweisen, in geeigneter Menge.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen mit ferroelektrischen Eigenschaften können neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I übliche Komponenten für chiral smektische Gemische enthalten. Vorzugsweise enthalten sie eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der allgemeinen Formeln



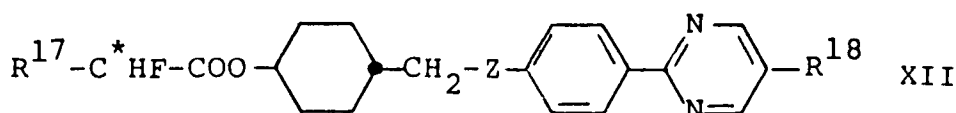


worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit bis  
 zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten; r und s unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten; R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> Alkyl  
 oder Alkoxy mit 1-18 Kohlenstoffatomen darstellen; X<sup>2</sup> für CH und X<sup>3</sup> für N steht oder X<sup>2</sup> für N und X<sup>3</sup> für  
 CH steht; G eine einfache Kovalenzbindung, trans-1,4-Cyclohexylen, cis-4-Cyano-trans-1,4-cyclohexylen  
 oder gegebenenfalls mit Halogen oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet; Ring F trans-1,4-  
 Cyclohexylen, gegebenenfalls mit Halogen oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen oder, wenn G eine  
 einfache Kovalenzbindung bedeutet, auch cis-4-Cyano-trans-1,4-cyclohexylen darstellt; R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup>, je eine  
 gegebenenfalls halogensubstituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe bezeichnen, in welcher gegebenenfalls eine  
 oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind; n für die Zahl 0  
 oder 1 steht; E eine einfache Kovalenzbindung, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO- oder -OOC- bedeutet; die Ringe  
 B, C und D gegebenenfalls mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen bezeichnen; Y<sup>1</sup>  
 und Y<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten oder einer der Substituenten Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> auch Cyano bedeutet; R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>  
 unabhängig voneinander gegebenenfalls halogensubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls halogen-  
 substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl darstellen, in welchen gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-  
 Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind; X<sup>4</sup> eine einfache Kovalenzbindung, -COO- oder -OOC- und X<sup>5</sup> eine  
 einfache Kovalenzbindung, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>O- darstellen; die Ringe A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> und  
 A<sup>6</sup> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-  
 Phenylen oder einer der Ringe auch Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyrazin-2,5-diyl bedeutet und/oder, wenn n für  
 die Zahl 1 steht, einer der Ringe auch trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-m-Dioxan-2,5-diyl bedeutet; R<sup>13</sup>  
 eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkenylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, worin  
 gegebenenfalls 1 oder 2 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -COO- oder -OOC- ersetzt sind  
 und/oder gegebenenfalls eine C-C-Einfachbindung durch eine C-C-Doppelbindung ersetzt ist; R<sup>14</sup> eine  
 gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, worin gegenbe-  
 nennfalls 1 oder 2 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -COO- oder -OOC- ersetzt sind und/oder  
 gegebenenfalls eine C-C-Einfachbindung durch eine C-C-Doppelbindung ersetzt ist; X<sup>5</sup> eine einfache

Kovalenzbindung, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>O- bezeichnet; einer der Ringe A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup> und A<sup>9</sup> Pyrimidin-2,5-diyl darstellt, einer der Ringe A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup> und A<sup>9</sup> unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen darstellt und einer der Ringe A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup> und A<sup>9</sup> trans-1,4-Cyclohexylen oder unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen darstellt; und R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, worin gegebenenfalls 1 oder 2 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind.

Die erfindungsgemässen, chiral smektischen Gemische können grundsätzlich aus optisch inaktiven Verbindungen bestehen. Vorzugsweise enthalten sie jedoch eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen zwecks Erzielung einer spontanen Polarisation, d.h. sie enthalten vorzugsweise mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel I mit chiralem Kohlenstoffatom in R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> und/oder mindestens einen optisch aktiven Zusatz. Bevorzugte, chiral smektische Gemische mit mindestens 2 Komponenten sind somit diejenigen, worin mindestens eine Komponente eine optisch aktive Verbindung der Formel I ist, und eine zweite Komponente optisch aktiv oder optisch inaktiv sein kann, sowie diejenigen, worin mindestens eine Komponente eine optisch inaktive, vorzugsweise achirale Verbindung der Formel I ist und eine zweite Komponente optisch aktiv ist. Die zweite Komponente ist vorzugsweise eine weitere Verbindung der Formel I oder eine Verbindung der Formeln VI-XI.

Besonders geeignete Zusätze zur Erzielung einer hohen spontanen Polarisation sind die optisch aktiven Verbindungen der allgemeinen Formel



worin C\* ein chirales Kohlenstoffatom bezeichnet, Z eine Methylengruppe oder Sauerstoff darstellt, und R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander Alkyl bedeuten.

Die Verbindungen der Formel XII können nach der in den Synthesebeispielen illustrierten Methode hergestellt werden. R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen zweckmässig für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise für C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl. Der Anteil an Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemässen Gemischen kann in breiten Grenzen variieren und beispielsweise etwa 1-100 Gew.-% betragen. Im allgemeinen ist jedoch ein Anteil von etwa 10-60 Gew.-% an Verbindungen der Formel I bevorzugt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. Die Enantiomere der angegebenen Verbindungen besitzen jeweils die gleichen Phasenumwandlungstemperaturen und die gleiche Verdrillung aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Die zur Charakterisierung der Phasenumwandlungen verwendeten Abkürzungen besitzen folgende Bedeutungen:

C	für kristallin
S	für smektisch
S <sub>A</sub>	für smektisch A
S <sub>B</sub>	für smektisch C
S <sub>C</sub>	für smektisch C
S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	für chiral smektisch C
Ch	für cholesterisch
N	für nematisch
I	für isotrop.

#### Beispiel 1

a) Eine Suspension von 21,06 g 4-Biphenyl-p-toluolsulfonat in 120 ml Dichlormethan wurde bei -2°C unter Rühren mit 23,6 ml Titantetrachlorid versetzt. Das Gemisch wurde bei gleicher Temperatur innert 30 Minuten tropfenweise mit 9,63 ml Dichlormethyl-methyläther versetzt, noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Eis gegossen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Umkristallisation des erhaltenen Rohprodukts aus 50 ml Äthylacetat ergab 11,65 g 4'-(p-Toluolsulfonyloxy)biphenyl-4-carboxaldehyd.

b) Eine Lösung von 2,82 g 4'-(p-Toluolsulfonyloxy)biphenyl-4-carboxaldehyd und 1,54 g 2-Hexyl-1,3-propandiol in 50 ml Toluol wurde mit 3 Tropfen 10%-iger (Vol.) Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ca. 50 ml feuchtes Toluol abdestilliert und gleichzeitig 30 ml frisches Toluol zugetropft wurden. Dann wurden 10 Tropfen Triäthylamin zum Reaktionsgemisch zugegeben. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit 10 ml 1N Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das erhaltene rohe 5-Hexyl-2-[4'-(p-toluolsulfonyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan (4,26 g) wurde in 160 ml siedendem Aethanol gelöst. Die Lösung wurde mit einer Lösung von 2,64 g Kaliumhydroxid in 27 ml Wasser versetzt und unter Rühren 1,8 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit 1,9 ml Eisessig (bis pH 6) neutralisiert und auf ca. 20 ml eingeeengt. Die erhaltene Suspension wurde mit 80 ml Dichlormethan verdünnt und die organische Phase zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes (2,80 g) an 50 g Kieselgel mit Toluol/Aceton (Vol. 19:1) ergab 1,94 g 5-Hexyl-2-(4'-hydroxy-4-biphenyl)-m-dioxan.

c) Eine Lösung von 1,36 g 5-Hexyl-2-(4'-hydroxy-4-biphenyl)-m-dioxan und 1,43 g (S)-1-Brom-4-methylhexan in 32 ml N,N-Dimethylformamid wurde mit 1,38 g fein pulverisiertem Kaliumcarbonat versetzt und das Gemisch über Nacht bei 58 °C gerührt. Die Suspension wurde genutscht und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Eine Lösung des Rückstands in 40 ml Diäthyläther wurde zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des Rohproduktes an 30 g Kieselgel mit Hexan/Aethylacetat (Vol. 24:1) ergab 1,58 g festes (S)-5-Hexyl-2-[4'-(4-methylhexyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan als cis/trans-Gemisch. Zweimalige Umkristallisation aus Aethylacetat bei -20 °C ergab die reine trans-Verbindung; Smp. (C-S) 58,6 °C, Phasenübergang (S-S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) 120,8 °C, und (S<sub>C</sub><sup>\*</sup>-Ch) 140,2 °C, Klp. (Ch-I) 157 °C.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

(S)-trans-5-Pentyl-2-[4'-(4-methylhexyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan, Smp. (C-S) ca. 85 °C, Phasenübergänge (S-S) 95 °C, (S-S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) 130,5 °C und (S<sub>C</sub><sup>\*</sup>-Ch) 135,5 °C, Klp. (Ch-I) 161 °C;

(S)-trans-5-Heptyl-2-[4'-(4-methylhexyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan, Smp. (C-S) 65,8 °C, Phasenübergänge (S-S) 100 °C, (S-S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) 117,3 °C und (S<sub>C</sub><sup>\*</sup>-Ch) 147 °C, Klp. (Ch-I) 159 °C;

(S)-trans-5-Nonyl-2-[4'-(4-methylhexyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan, Smp. (C-S) 35,2 °C, Phasenübergänge (S-S) 51,6 °C, (S-S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) 136,5 °C, (S<sub>C</sub><sup>\*</sup>-S<sub>A</sub>) 152 °C und (S<sub>A</sub>-Ch) 152,5 °C, Klp. (Ch-I) 155,5 °C;

(S)-trans-5-Nonyl-2-[4'-(2-methylbutyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan, Smp. (C-S) 60,5 °C, Phasenübergang (S-S<sub>A</sub>) 142,2 °C, Klp. (S<sub>A</sub>-I) 147,5 °C;

(S)-trans-5-Pentyl-2-[4'-(6-methyloctyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan;

(S)-trans-5-Hexyl-2-[4'-(6-methyloctyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan;

(S)-trans-5-Heptyl-2-[4'-(6-methyloctyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan;

(S)-trans-5-Octyl-2-[4'-(6-methyloctyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan;

(S)-trans-5-Nonyl-2-[4'-(6-methyloctyloxy)-4-biphenyl]-m-dioxan;

(S)-trans-5-(3-Methylpentyl)-2-(4'-decyloxy-4-biphenyl)-m-dioxan;

trans-5-Heptyl-2-(4'-heptyloxy-4-biphenyl)-m-dioxan, Smp. (C-S) 66,5 °C, Phasenübergänge (S-S) 93 °C, (S-S<sub>C</sub>) 122 °C, (S<sub>C</sub>-N) 153 °C, Klp. (N-I) 173 °C;

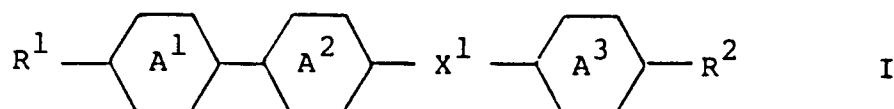
trans-5-Hexyl-2-(4'-octyloxy-4-biphenyl)-m-dioxan, Smp. (C-S) 72,5 °C, Phasenübergänge (S-S) 108,2 °C, (S-S<sub>C</sub>) 123 °C, (S<sub>C</sub>-N) 146,5 °C, Klp. (N-I) 168 °C;

trans-5-Heptyl-2-(4'-octyloxy-4-biphenyl)-m-dioxan, Smp. (C-S) 65,5 °C, Phasenübergänge (S-S) 96,7 °C, (S-S<sub>C</sub>) 123 °C, (S<sub>C</sub>-N) 155 °C, Klp. (N-I) 170,2 °C;

trans-5-Nonyl-2-(4'-octyloxy-4-biphenyl)-m-dioxan, Smp. (C-S) 65,8 °C, Phasenübergänge (S-S) 142 °C, (S-N) 163 °C, Klp. (N-I) 168,5 °C.

## Patentansprüche

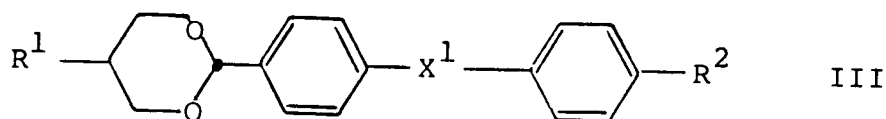
1. Flüssigkristallines Gemisch mit ferroelektrischen Eigenschaften enthaltend mindestens 2 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel





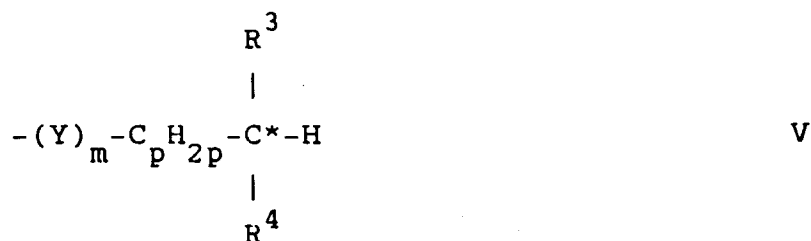
worin  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OCH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{O}-$  bezeichnet; einer der Ringe  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  trans-m-Dioxan-2,5-diyl darstellt, und die beiden andern der Ringe  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen darstellen;  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, worin gegebenenfalls 1 oder 2 nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ , und/oder  $-\text{OOC}-$  ersetzt sind, ist.

2. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel I enthält, worin  $R^1$  und/oder  $R^2$  ein chirales Kohlenstoffatom aufweist.
3. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Ringe  $A^1$  und  $A^2$  trans-m-Dioxan-2,5-diyl darstellt, der andere der Ringe  $A^1$  und  $A^2$  unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet und Ring  $A^3$  für unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen steht.
4. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ring  $A^1$  trans-m-Dioxan-2,5-diyl darstellt, Ring  $A^2$  unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet und Ring  $A^3$  für unsubstituiertes oder mit Cyano, Halogen oder Niederalkyl substituiertes 1,4-Phenylen steht.
5. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



worin  $X^1$ ,  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, enthält.

6. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung oder  $-\text{OOC}-$  bezeichnet.
7. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel I enthält, und der Rest  $R^1$  und/oder  $R^2$  mit chiralem Kohlenstoffatom eine Gruppe der allgemeinen Formel



worin  $m$  für die Zahl 0 oder 1 und  $p$  für eine ganze Zahl von 0-6 stehen;  $R^3$  Alkyl und  $R^4$  Halogen, Alkoxy oder von  $R^3$  verschiedenes Alkyl bedeuten;  $Y$  die Gruppe  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ , oder  $-\text{OOC}-$  bezeichnet; und  $C^*$  das chirale Kohlenstoffatom bedeutet, ist.

8. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^3$  Methyl und  $R^4$  von Methyl verschiedenes Alkyl bedeuten oder  $R^3$  Alkyl und  $R^4$  Halogen bedeuten.

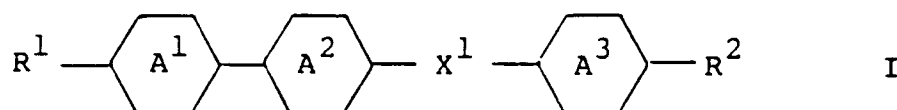
9. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander achirales, vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl bedeuten oder, dass einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> chirales, gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl bedeutet und der andere der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> chirales oder nicht chirales, gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl bedeutet.

10. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> Alkyl und R<sup>2</sup> Alkoxy bedeuten.

11. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander je 4-15, vorzugsweise je 5-12 Kohlenstoffatome aufweisen.

12. Verwendung des in den Ansprüchen 1 bis 11 definierten flüssigkristallinen Gemisches für elektro-optische Zwecke.

13. Verbindungen der allgemeinen Formel

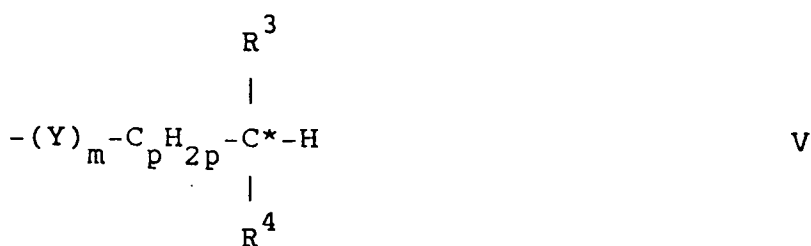


worin X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>O- bezeichnet; der Ring A<sup>1</sup> trans-m-Dioxan-2,5-diyl darstellt, und die Ringe A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylen darstellen; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, worin gegebenenfalls 1 oder 2 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -COO- und/oder -OOC-ersetzt sind; mit der Massgabe, dass wenn X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung bedeutet, R<sup>2</sup> Alkoxy bedeutet; and mit der weiteren Massgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome in R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mindestens 8 beträgt.

14. Optisch aktive Verbindungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> ein chirales Kohlenstoffatom aufweist.

15. Verbindungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet.

16. Optisch aktive Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> mit chiralem Kohlenstoffatom eine Gruppe der allgemeinen Formel



worin m für die Zahl 0 oder 1 und p für eine ganze Zahl von 0-6 stehen; R<sup>3</sup> Alkyl und R<sup>4</sup> Halogen, Alkoxy oder von R<sup>3</sup> verschiedenes Alkyl bedeuten; Y die Gruppe -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -COO- oder -OOC- bezeichnet; und C\* das chirale Kohlenstoffatom bedeutet, ist.

17. Optisch aktive Verbindungen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>3</sup> Methyl und R<sup>4</sup> von Methyl verschiedenes Alkyl bedeuten oder R<sup>3</sup> Alkyl und R<sup>4</sup> Halogen bedeuten.

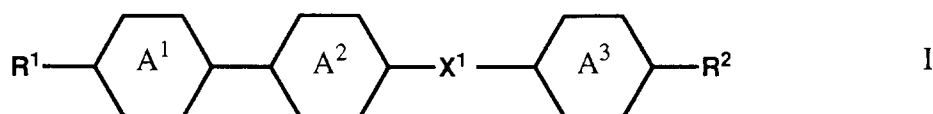
18. Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> Alkyl und R<sup>2</sup> Alkoxy bedeuten.

19. Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander je 4-15, vorzugsweise je 5-12 Kohlenstoffatome aufweisen.

20. Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Kohlenstoffatome in R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mindestens 10, vorzugsweise mindestens 12 beträgt.

## Claims

1. A liquid crystalline mixture with ferroelectric properties containing at least 2 components, characterized in that at least one component is an optically active compound of the general formula



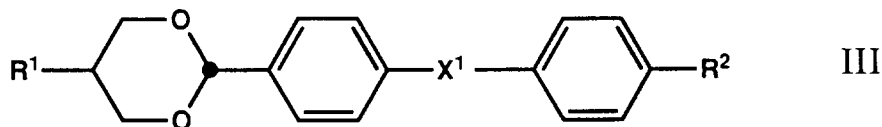
wherein X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>- or -CH<sub>2</sub>O-; one of rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represents trans-m-dioxane-2,5-diyl and the other two of rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> each independently represent unsubstituted 1,4-phenylene or 1,4-phenylene substituted with cyano, halogen or lower alkyl; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently signify an optionally halogen-substituted alkyl group with up to 18 carbon atoms in which optionally 1 or 2 non-adjacent CH<sub>2</sub> groups is/are replaced by -O-, -CO-, -COO- and/or -OOC-.

2. A liquid crystalline mixture according to claim 1, characterized in that it contains at least one optically active compound of formula I in which R<sup>1</sup> and/or R<sup>2</sup> has a chiral carbon atom.

3. A liquid crystalline mixture according to claim 1 or 2, characterized in that one of rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represents trans-m-dioxane-2,5-diyl, the other of rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> signifies unsubstituted 1,4-phenylene or 1,4-phenylene substituted with cyano, halogen or lower alkyl and ring A<sup>3</sup> stands for unsubstituted 1,4-phenylene or 1,4-phenylene substituted with cyano, halogen or lower alkyl.

4. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 1 to 3, characterized in that ring A<sup>1</sup> represents trans-m-dioxane-2,5-diyl, ring A<sup>2</sup> signifies unsubstituted 1,4-phenylene or 1,4-phenylene substituted with cyano, halogen or lower alkyl and ring A<sup>3</sup> stands for unsubstituted 1,4-phenylene or 1,4-phenylene substituted with cyano, halogen or lower alkyl.

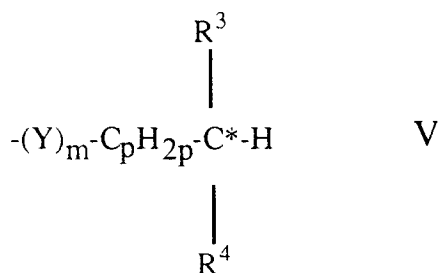
5. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 1 to 4, characterized in that contains one or more compounds of the general formula



wherein X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> have the significances given in claim 1.

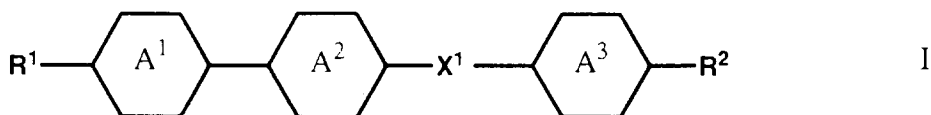
6. A liquid crystalline mixture according to claim 5, characterized in that X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond or -OOC-.

7. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 2 to 6, characterized in that it contains at least one optically active compound of formula I and the residue R<sup>1</sup> and/or R<sup>2</sup> having a chiral carbon atom is a group of the general formula



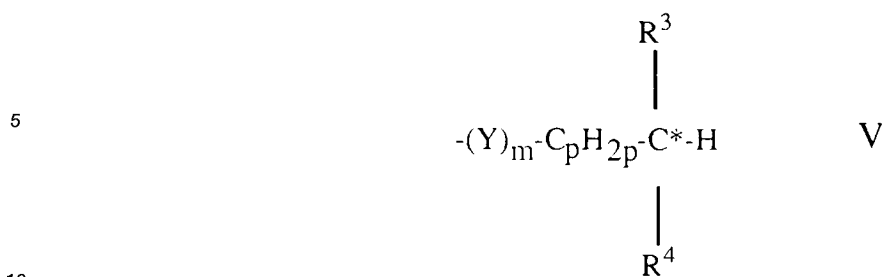
wherein m stands for the number 0 or 1 and p stands for a whole number of 0-6; R<sup>3</sup> signifies alkyl and R<sup>4</sup> signifies halogen, alkoxy or alkyl different from R<sup>3</sup>; Y denotes the group -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -COO- or -OOC-; and C\* signifies the chiral carbon atom.

8. A liquid crystalline mixture according to claim 7, characterized in that R<sup>3</sup> signifies methyl and R<sup>4</sup> signifies alkyl different from methyl or R<sup>3</sup> signifies alkyl and R<sup>4</sup> signifies halogen.
9. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 1 to 8, characterized in that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently signify achiral, preferably straight-chain, alkyl, alkoxy, alkanoyl, alkanoyloxy or alkoxy-carbonyl or in that one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies chiral, optionally halogen-substituted alkyl, alkoxy, alkanoyl, alkanoyloxy or alkoxy-carbonyl and the other of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies chiral or non-chiral, optionally halogen-substituted alkyl, alkoxy, alkanoyl, alkanoyloxy or alkoxy-carbonyl.
10. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 1 to 9, characterized in that R<sup>1</sup> signifies alkyl and R<sup>2</sup> signifies alkoxy.
11. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 1 to 10, characterized in that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently have 4-15, preferably 5-12, carbon atoms.
12. The use of the liquid crystalline mixture defined in claims 1 to 11 for electro-optical purposes.
13. Compounds of the general formula



wherein X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>- or -CH<sub>2</sub>O-; ring A<sup>1</sup> represents trans-m-dioxane-2,5-diyl and rings A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently signify an optionally halogen-substituted alkyl group with up to 18 carbon atoms in which optionally 1 or 2 non-adjacent CH<sub>2</sub> groups is/are replaced by -O-, -CO-, -COO- and/or -OOC-; with the proviso that R<sup>2</sup> signifies alkoxy when X<sup>1</sup> signifies a single covalent bond; and with the further proviso that the sum of the carbon atoms in R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together amounts to at least 8.

14. Optically active compounds according to claim 13, characterized in that R<sup>1</sup> and/or R<sup>2</sup> has a chiral carbon atom.
15. Compounds according to claim 13, characterized in that X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond.
16. Optically active compounds according to any one of claims 13 to 15, characterized in that the residue R<sup>1</sup> and/or R<sup>2</sup> having a chiral carbon atom is a group of the general formula

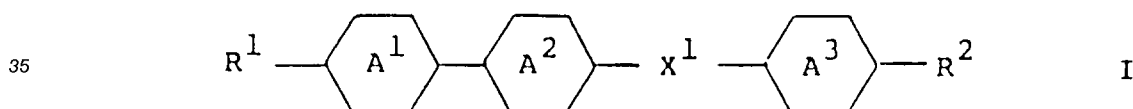


wherein m stands for the number 0 or 1 and p stands for a whole number of 0-6; R<sup>3</sup> signifies alkyl and R<sup>4</sup> signifies halogen, alkoxy or alkyl different from R<sup>3</sup>; Y denotes the group -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -COO- or -OOC-; and C\* signifies the chiral carbon atom.

- 15
17. Optically active compounds according to claim 16, characterized in that R<sup>3</sup> signifies methyl and R<sup>4</sup> signifies alkyl different from methyl or R<sup>3</sup> signifies alkyl and R<sup>4</sup> signifies halogen.
18. Compounds according to any one of claims 13 to 17, characterized in that R<sup>1</sup> signifies alkyl and R<sup>2</sup> signifies alkoxy.
- 20
19. Compounds according to any one of claims 13 to 18, characterized in that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently have 4-15, preferably 5-12, carbon atoms.
- 25
20. Compounds according to any one of claims 13 to 19 characterized in that the sum of the carbon atoms in R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together amounts to at least 10, preferably at least 12.

### Revendications

- 30
1. Composition de cristaux liquides à propriétés ferroélectriques, contenant au moins deux composants, caractérisée en ce qu'au moins un composant est un composé de formule générale



40

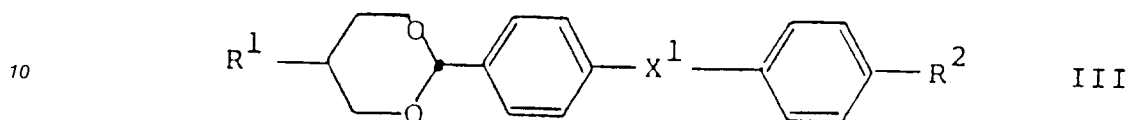
dans laquelle X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>- ou -CH<sub>2</sub>O-; l'un des cycles A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> et A<sup>3</sup> représente le radical *trans*-m-dioxanne-2,5-diyle et les deux autres des cycles A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> et A<sup>3</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical 1,4-phénylène non substitué ou substitué par un atome d'halogène ou par un groupe cyano ou alkyle inférieur; R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone, éventuellement substitués par un atome d'halogène, dans lequel éventuellement un ou deux groupes CH<sub>2</sub> non contigus sont remplacés par -O-, -CO-, -COO- et/ou -OOC-.

45

2. Composition de cristaux liquides selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé optiquement actif de formule I dans lequel R<sup>1</sup> et/ou R<sup>2</sup> comportent un atome de carbone chiral.
- 50
3. Composition de cristaux liquides selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'un des cycles A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup> représente le radical *trans*-m-dioxanne-2,5-diyle, l'autre des cycles A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup> représente un radical 1,4-phénylène non substitué ou substitué par un atome d'halogène ou par un groupe cyano ou alkyle inférieur, et le cycle A<sup>3</sup> représente un radical 1,4-phénylène non substitué ou substitué par un atome d'halogène ou par un groupe cyano ou alkyle inférieur.
- 55
4. Composition de cristaux liquides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le cycle A<sup>1</sup> représente le radical *trans*-m-dioxanne-2,5-diyle, le cycle A<sup>2</sup> représente un radical 1,4-phénylène

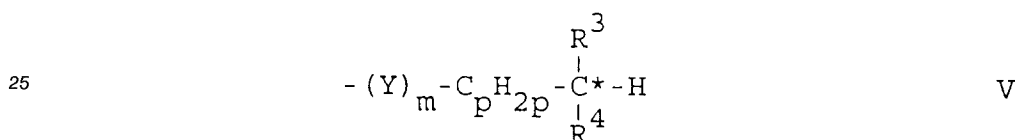
non substitué ou substitué par un atome d'halogène ou par un groupe cyano ou alkyle inférieur, et le cycle A<sup>3</sup> représente un radical 1,4-phénylène non substitué ou substitué par un atome d'halogène ou par un groupe cyano ou alkyle inférieur.

- 5 5. Composition de cristaux liquides selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs composés de formule générale



dans laquelle X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les significations données dans la revendication 1.

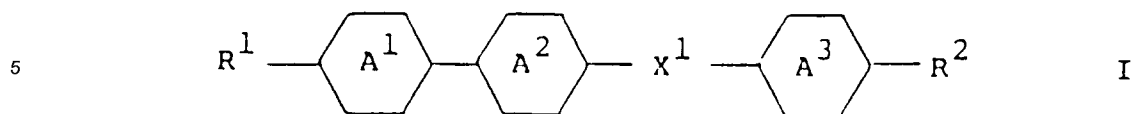
- 15 6. Composition de cristaux liquides selon la revendication 5, caractérisée en ce que X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente ou -OOC-.
- 20 7. Composition de cristaux liquides selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé optiquement actif de formule I, et le radical R<sup>1</sup> et/ou R<sup>2</sup> à atome de carbone chiral est un groupe de formule générale



30 dans laquelle m représente le nombre 0 ou 1 et p représente un nombre entier allant de 0 à 6; R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle et R<sup>4</sup> représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy ou un groupe alkyle différent de R<sup>3</sup>; Y représente le groupe -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -COO- ou -OOC-; et C\* désigne l'atome de carbone chiral.

- 35 8. Composition de cristaux liquides selon la revendication 7, caractérisée en ce que R<sup>3</sup> représente le groupe méthyle et R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle différent du groupe méthyle, ou R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle et R<sup>4</sup> représente un atome d'halogène.
- 40 9. Composition de cristaux liquides selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, alcoxy, alcanoyloxy ou alcoxycarbonyle non chiral, de préférence à chaîne droite, ou en ce que l'un des radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un groupe alkyle, alcoxy, alcanoyloxy ou alcoxycarbonyle chiral, éventuellement substitué par un atome d'halogène, et l'autre des radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un groupe alkyle, alcoxy, alcanoyloxy ou alcoxycarbonyle chiral ou non chiral, éventuellement substitué par un atome d'halogène.
- 45 10. Composition de cristaux liquides selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle et R<sup>2</sup> représente un groupe alcoxy.
- 50 11. Composition de cristaux liquides selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, indépendamment l'un de l'autre, comportent chacun 4-15, de préférence chacun 5-12 atomes de carbone.
- 55 12. Utilisation de la composition de cristaux liquides définie dans les revendications 1 à 11, à des fins électro-optiques.

## 13. Composés de formule générale



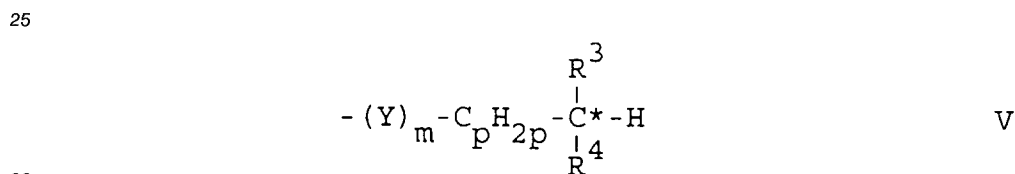
10 dans laquelle  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OCH}_2-$  ou  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ; le cycle  $\text{A}^1$  représente le radical *trans*-m-dioxanne-2,5-diyle et les cycles  $\text{A}^2$  et  $\text{A}^3$  représentent chacun le radical 1,4-phénylène;  $R^1$  et  $R^2$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, dans lequel éventuellement un ou deux groupes  $\text{CH}_2$  non contigus sont remplacés par  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$  et/ou  $-\text{OOC}-$ ; étant entendu que lorsque  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $R^2$  représente un groupe alcoxy; et étant

15 entendu en outre que la somme des atomes de carbone dans  $R^1$  et  $R^2$  pris ensemble est au moins 8.

14. Composés optiquement actifs selon la revendication 13, caractérisés en ce que  $R^1$  et/ou  $R^2$  comportent un atome de carbone chiral.

20 15. Composés selon la revendication 13, caractérisés en ce que  $X^1$  représente une simple liaison covalente.

16. Composés optiquement actifs selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisés en ce que le radical  $R^1$  et/ou  $R^2$  à atome de carbone chiral est un groupe de formule générale



35 dans laquelle  $m$  représente le nombre 0 ou 1 et  $p$  représente un nombre entier allant de 0 à 6;  $R^3$  représente un groupe alkyle et  $R^4$  représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy ou un groupe alkyle différent de  $R^3$ ;  $Y$  représente le groupe  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$  ou  $-\text{OOC}-$ ; et  $\text{C}^*$  désigne l'atome de carbone chiral.

17. Composés optiquement actifs selon la revendication 16, caractérisés en ce que  $R^3$  représente le groupe méthyle et  $R^4$  représente un groupe alkyle différent du groupe méthyle, ou  $R^3$  représente un groupe alkyle et  $R^4$  représente un atome d'halogène.

40 18. Composés selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisés en ce que  $R^1$  représente un groupe alkyle et  $R^2$  représente un groupe alcoxy.

19. Composés selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisés en ce que  $R^1$  et  $R^2$ , indépendamment l'un de l'autre, comportent chacun 4-15, de préférence chacun 5-12 atomes de carbone.

20. Composés selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisés en ce que la somme des atomes de carbone dans  $R^1$  et  $R^2$  pris ensemble est au moins 10, de préférence au moins 12.